麦克斯韦是怎样推导速度分布律的?

沈 慧 君

(清华大学物理系)

麦克斯韦(James Clerk Maxwell, 1831—1879)发现气体分子速度分布律是分子运动论和统计力学的发展史中的一件大事. 他是在1859年开始进行这项工作的,当时他28岁,已是皇家学院(King's College)的教授. 1855年他开始研究土星卫环的稳定性时,就曾注意到卫环质量的分布问题,他企图用概率理论处理,但是由于问题过于复杂似乎没有希望解决,所以只好放弃. 不过他对概率理论的兴趣并未中断.

概率理论的发展要追溯到十九世纪初,1808年,爱尔兰数学家阿德润(R. Adrain, 1775—1843)在分析观测数据的误差中,提出了误差分布的两个实例. 1823—1828年,德国数学家高斯(C. E. Gauss, 1777—1855)对概率理论作了系统论述,推出了正则方程,也叫高斯分布律.到了1835年,天文学家魁泰勒特(L. Quetelet, 1796—1874)发表了论述统计理论的专著,他还因擅长于将统计学推广到社会学领域而闻名. 1848年麦克斯韦的老师、爱丁堡大学的佛贝斯(Forbes, 1815—1854)曾对1767年一次双星观测的统计结果进行过验算,引起了麦克斯韦对概率的兴趣,当时他刚进入爱丁堡大学,年仅17岁. 后来他全面阅读了拉普拉斯(Laplace)等人关于统计学的著作. 1850年英国著名物理学家和天文学家赫谢尔(J. F. W. Herchel, 1792—1871)在《爱丁堡评论》上发表了长篇述评,介绍魁泰勒特的工作. 这篇评论给麦克斯韦强烈印象. 1857—1858年,著名理论物理学家克劳修斯(Clausius, 1822—1888)提出了分子运动论中的一个重要概念——平均自由路程,在推导过程中用上了概率理论.麦克斯韦在1859年4月偶然地读到了克劳修斯的论文,很受鼓舞,重燃了他原来在土星卫环问题上运用概率理论的信念,认为可以用所掌握的概率理论对分子运动论进行更全面的论证.

他对概率理论的认识,可以从当年给友人卡卜贝尔(Campbell)的一封信看出来,他写道:"这个世界的真正逻辑是或然率的计算…. 因为人类知识是以这种方式感觉到的,即外部事物的存在只是从不同感觉的和谐的(不是相似的)证据来推论. 靠正确推论的定律起作用的理解归因于不同的真理(或事实或证据)或我们称之为不同程度的或然率…….”这一段话很明确地表达了麦克斯韦的观点,说明他对或然率有坚强信念.

可是在十九世纪中叶,这种新颖思想却与大多数物理学家的观念相抵触. 他们坚持把经典力学用于分子的乱运动,企图对系统中所有分子的状态(位置、速度)作出完备的描述. 而麦克斯韦认为这是不可能的,只有用统计方法才能正确描述大量分子的行为. 他从分子乱运动的基本假设出发得到的结论是:气体中分子间的大量碰撞不是导致象某些科学家所期望的使分子速度平均,而是呈现一速度的统计分布,所有速度都会以一定的几率出现. 1859年麦克斯韦写了《气体动力理论的说明》一文,这篇论文分三部分: 第一部分讨论完全弹性球的运动和碰撞, 第二部分讨论两类以上的运动粒子相互间扩散的过程,第三部分讨论任何形式的完全弹性球的碰撞. 在第一部分他写道:"如果有大量相同的球形粒子在完全弹性的容器中运动,则粒子之间将发生碰撞,每次碰撞都会使速度变化. 所以在一定时间后,活力

(vis viva) 将按某一有规则的定律在粒子中分配，尽管每个粒子的速度在每次碰撞时都要改变，但速度在某些限值内的粒子的平均数是可以确定的."

接着他用概率方法来求这个速度在某一限值内的粒子的平均数,即速率分布律:

"令 N 为粒子总数, x, y 和 z 为每个粒子速度的三个正交方向的分量. x 在 x 与 $x+dx$ 之间的粒子数为 $Nf(x)dx$, 其中 $f(x)$ 是 x 的待定函数; y 在 y 与 $y+dy$ 之间的粒子数为 $Nf(y)dy$; z 在 z 与 $z+dz$ 之间的粒子数为 $Nf(z)dz$,这里 f 始终代表同一函数."

在此他作出了关键性的假设，即由于不断碰撞,粒子三个互相垂直的速度分量互相独立,他写道:

"速度 x 的存在绝不以任何方式影响速度 y 与 z, 因为它们互成直角，并且互相独立，所以速度在 x 与 $x+dx$, y 与 $y+dy$ 以及 z 与 $z+dz$ 之间的粒子数为

$$Nf(x)f(y)f(z)dxdydz.$$

如果假设 N 个粒子在同一时刻由原点出发，则此数将为经过单位时间以后在体积元 $(dxdydz)$ 内的粒子数，因此单位体积内的粒子数应是

$$Nf(x)f(y)f(z).$$

由于坐标的方向完全是任意的，所以此数仅仅和与原点的距离有关,即

$$f(x)f(y)f(z)=\phi(x^2+y^2+z^2).$$

解此函数方程,可得

$$f(x)=Ce^{Ax^2},\quad \phi(r^2)=C^3e^{Ar^2}$$
$$(r^2=x^2+y^2+z^2).$$

如果取 A 为正数,则当速度增大时,粒子数随之增大,于是发现粒子的总数将是无穷大. 所以，我们取 A 为负数，并令其等于 $-1/\alpha^2$, 则 x 与 $x+dx$ 之间的个数为

$$NCe^{-(x^2/\alpha^2)}dx.$$

从 $x=-\infty$ 到 $x=+\infty$ 积分，我们得到粒子总数为

$$NC\sqrt{\pi}\,\alpha=N.$$

因为

$$C=\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}},$$

所以 $f(x)$ 为

$$\left(\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\right)e^{-(x^2/\alpha^2)}."$$

这是分速度 x 的分布函数. y 和 z 的分布函数与此类似. 麦克斯韦进一步得到如下几个推论:

"第一,速度分解在某一方向上的分量 x 在 x 与 $x+dx$ 之间的粒子数为

$$N\left(\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\right)e^{-(x^2/\alpha^2)}dx.$$

第二,速率在 v 与 $v+dv$ 之间的粒子数为

$$N\left(\frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\right)v^2e^{-(v^2/\alpha^2)}dv.$$ [1)]

第三，求 v 的平均值: 可将所有粒子的速率加在一起,除以粒子总数,即

$$\text{平均速率}=\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}.$$

第四,求 v^2 的平均值: 可将所有粒子的 v^2 的数值加起来再除以 N,即

$$v^2\text{的平均值}=\frac{3}{2}\alpha^2,$$

这比平均速率的平方大,正应如此."

在作了以上推导以后，麦克斯韦作出结论:

"由此可见,粒子的速度按照'最小二乘法'理论中观测值误差的分布规律分布. 速度的范围从 0 到∞，但是具有很大速度的粒子数相当少. ……."

麦克斯韦的这一推导受到了克劳修斯的批评，也引起其他物理学家的怀疑. 这是因为他在推导中把速度分解为 x, y 和 z 三个分量,并假设它们互相独立地分布. 麦克斯韦自己也承认"这一假设似乎不大可靠",难以令人信服.在以后的几年里他继续研究，例如他曾对热传导的机理进行分析,由于没有得到满意的结果,手稿没有发表. 直到 1866 年,麦克斯韦对气体分

1) 这就是麦克斯韦速率分布律.

子运动理论作了进一步的研究以后，他写了《气体的动力理论》的长篇论文，讨论气体的输运过程．其中有一段是关于速度分布律的严格推导，这一推导不再有“速度三个分量的分布互相独立”的假设，也得出了上述速度分布律．他的推导过程如下：

“从给定点 O 作线段，代表单位体积中任一种分子速度的大小和方向，这些线的终点分布在空间．任选一体积元 dv，终点在 dv 内的这样的线数为 $f(r)dv$，其中 r 是 dv 到 O 点的距离．

令 $OA=a$，是互相碰撞前第一类中一个分子的速度；$OB=b$，是第二类中一个分子的速度．如果按与分子质量 M_1，M_2 成反比地分割 AB 于 G 点，则 OG 是两分子重心的速度．

令 $OA'=a'$ 及 $OB'=b'$，为两分子碰撞后的速度，取 G 点，使 $GA=GA'$ 及 $GB=GB'$，$A'GB'$ 是一直线，但不一定在 OAB 平面内，$AGA'=2\theta$ 是在碰撞中相对速度转过的角度（见图 1）．

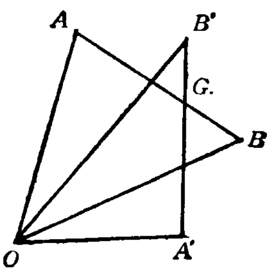

图 1

如果我们知道碰撞前的相对速度 BA，在碰撞中 BA 转过的角度 2θ，以及决定 AB 和 $A'B'$ 所在平面的方向的夹角 φ，则分子的相对运动就完全确定了．在所有碰撞中，如果使 BA 的大小和方向，θ，φ 角都在某一几乎邻近的限度内，则在单位时间内这一类碰撞的数目应是

$$n_1n_2Fde,$$

其中 n_1 和 n_2 是所讨论的每种分子的数目，F 是相对速度和角度 θ 的函数，de 依赖于变动的限度，我们把这个限度以内的碰撞作为同一类．

当 AB 和 $A'B'$ 平行于它们自己移动时，让 A 描绘体积元 dv 的边界，B，A' 和 B' 也将描绘相等的类似的体积元．

第一类分子的数目（即代表速度末端止于体积元 dv 中的 A 的线数）应为

$$n_1=f_1(a)dv;$$

具有相当于 OB 的速度之第二类分子数为

$$n_2=f_2(b)dv;$$

两组分子之间的碰撞数为

$$f_1(a)f_2(b)(dv)^2Fde.$$

代表这些分子在碰撞后的速度的线，将终止于等于 dv 的体积元内的 A' 和 B'．

与此类似，可求出原来速度相当于 A' 和 B' 所描绘的、等于 dv 的体积元中的分子之间的碰撞数，它们后来的速度相当于 A 和 B 所描绘的、等于 dv 的体积元：

$$f_1(a')f_2(b')(dv)^2F'de,$$

其中 F' 是 $B'A'$ 和 $A'GA$ 的函数，它与 BA 和 AGA' 的函数 F 相同，所以 F 等于 F'．

当速度从 OA 和 OB 变到 OA' 和 OB' 的分子对数目等于从 OA' 和 OB' 变到 OA 和 OB 的数目时，就可以得到速度的最终分布，不再因以后的碰撞交换而变动．这就是下列情形：

$$f_1(a)f_2(b)=f_1(a')f_2(b')=\text{定值}.$$

在 a 和 b 和 a' 和 b' 之间唯一的关系是

$$M_1a^2+M_2b^2=M_1a'^2+M_2b'^2.$$

这两个方程的解为

$$f_1(a)=C_1e^{-(a^2/\alpha^2)}$$

和

$$f_2(b)=C_2e^{-(b^2/\beta^2)},$$

其中

$$M_1\alpha^2=M_2\beta^2.$$

方程的详细解法见附录．

为了定出常数 C_1 和 C_2，可以对 $f_1(a)$ 和 $f_2(b)$ 进行积分．

$$\iiint C_1e^{-(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)/\alpha^2}d\xi d\eta d\zeta,$$

令其结果等于 N_1，就可得 C_1 值．所以，如果 N_1 个分子的速度分布是1：其速度分量在 ξ 到 $\xi+d\xi$，η 到 $\eta+d\eta$ 和 ζ 到 $\zeta+d\zeta$ 之间的分子数为

$$dN_1=\left(\frac{N_1}{\alpha^3\pi^{3/2}}\right)e^{-(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)/\alpha^2}d\xi d\eta d\zeta,$$

则这一速度分布将不因分子间相互作用，交换速度而改变."

这个推导以分子的弹性碰撞为出发点，并无任何假设，因而结论是普遍的.

然而，气体分子速度分布的规律是否客观存在，尚难以令人置信，在分子束方法发展以前，对速度分布律无法进行直接的实验验证. 首先对速度分布律作出间接验证的是通过光普线的多普勒展宽，这是因为分子运动对光谱线的频率会有影响. 1873 年瑞利 (Rayleigh) 用分子速度分布讨论了这一现象，1889 年他又定量地提出多普勒展宽公式. 1892 年迈克尔孙 (A. A. Michelson) 通过精细光谱的观测，证明了这个公式，从而间接地验证了麦克斯韦速度分布律. 1908 年理查森 (O. W. Richardson) 通过热电子发射间接验证了速度分布律. 直至 1920 年斯特恩 (O. Stern) 发展了分子束方法，才第一次直接得到速度分布律的证据. 直到 1955 年才由库什 (Kusch) 和米勒 (R. C. Miller) 对速度分布律作出了更精确的实验验证.

追溯和分析麦克斯韦速度分布律的思想渊源是一件很有意义的事. 他的思想大概是受到三方面的影响：一是统计学的发展逐渐渗透进物理科学的各个领域；二是麦克斯韦本人对土星卫环的研究；三是克劳修斯在分子运动论上的开创性工作.

麦克斯韦速度分布律的导出促进了分子运动理论的发展，他开创了对热现象的统计研究方法. 统计方法的运用标志着物理学新时期的开始. 时至今日，教科书中的推导方法已经有了很大变化，但重温当年科学创始人的思考方法还是很受启发的.

附录：$f_1(a)$，$f_2(b)$ 的解法

$$f_1(a),f_2(b)=f_1(a')f_2(b')=\text{定值}. \qquad (1)$$

对 (1) 式求微分得

$$f_1'(a)f_2(b)da+f_1(a)f_2'(b)db=0,$$

上式除以 $f_1(a)f_2(b)$，得

$$\frac{f_1'(a)}{f_1(a)}da+\frac{f_2'(b)}{f_2(b)}db=0. \qquad (2)$$

根据能量守恒定律，有

$$M_1a^2+M_2b^2=M_1a'^2+M_2b'^2=\text{常数}. \qquad (3)$$

再对(3)式求微分，得

$$M_1ada+M_2bdb=0. \qquad (4)$$

(2)式和(4)式相加，得

$$\left[\frac{f_1'(a)}{f_1(a)}+M_1a\right]da+\left[\frac{f_2'(b)}{f_2(b)}+M_2b\right]db=0.$$

由于 a 和 b 的变化是互相独立的，所以应有

$$\frac{f_1'(a)}{f_1(a)}+M_1a=0$$

及

$$\frac{f_2'(b)}{f_2(b)}+M_2b=0.$$

移项，得

$$\frac{f_1'(a)}{f_1(a)}=-M_1a.$$

再两边积分，得

$$\ln[f_1(a)]=-\left(\frac{M_1}{2}\right)a^2+\ln C_1,$$

其中 C_1 为积分常数.

令 $\alpha^2=\dfrac{2}{M_1}$，得

$$f_1(a)=C_1e^{-a^2/\alpha^2}.$$

同理令 $\beta^2=\dfrac{2}{M_2}$，得

$$f_2(b)=C_2e^{-b^2/\beta^2},$$

其中 $$M_1\alpha^2=M_2\beta^2.$$

参考文献

[1] S. G. Brush, Kinetic Theory, Pergamon, Vol. I, (1965); Vol. II, (1966).

[2] S. G. Brush, Statistical Physics and Atomic Theory of Matter, Princeton Univ. Press, (1983).